



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09249823 A**(43) Date of publication of application: **22 . 09 . 97**

(51) Int. Cl.

C09D 4/06
C09D 4/06
C09D151/00
G03F 7/033
H05K 3/06

(21) Application number: **08087556**(71) Applicant: **TOAGOSEI CO LTD**(22) Date of filing: **15 . 03 . 96**(72) Inventor: **NIITSUMA HIROSHI**(54) **PHOTOPOLYMERIZABLE RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photocurable resin composition excellent in various characteristics such as coating film performances, low in ignitability, comprising a homogeneous solution and suitable for liquid photoresists.

SOLUTION: This photopolymerizable resin composition consists essentially of (A) a carboxyl group-containing (meth)acrylic copolymer having a weight- average mol.wt.

of 3000-20000, an unsaturation equivalent of 0-2.0meq/g-NV, and acid value of 0.5-3.0meq/g-NV, (B) an organic amine or an inorganic alkali compound in an amount sufficient for neutralizing 50-100% of the carboxyl groups of the above (meth) acrylic copolymer, (C) a (meth) acrylate, (D) a photopolymerization initiator and (E) a solvent mixture comprising water and an organic solvent having an ignition point of $\geq 30^{\circ}\text{C}$ and a solubility of $\leq 5\text{wt.}\%$ in water at the ordinary temperature.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-249823

(43)公開日 平成9年(1997)9月22日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI		技術表示箇所
C 0 9 D 4/06	PDR		C 0 9 D 4/06		PDR
	PDV				PDV
151/00	PGX		151/00		PGX
G 0 3 F 7/033			G 0 3 F 7/033		
H 0 5 K 3/06			H 0 5 K 3/06		H
			審査請求 未請求 請求項の数1	FD	(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-87556

(22)出願日 平成8年(1996)3月15日

(71)出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 新妻 裕志

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(54)【発明の名称】 光重合性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 塗膜性能等の諸特性に優れ、引火性が低く、かつ均一な溶液である、液状フォトレジストに好適な光硬化性樹脂組成物が存在しないこと。

【解決手段】 A) 重量平均分子量が3,000~20,000、不飽和当量が0~2.0meq/g-NV、酸価が0.5~3.0meq/g-NVであるカルボキシル基含有(メタ)アクリル系共重合体; B) 上記(メタ)アクリル系共重合体のカルボキシル基の50~100%を中和するに足る有機アミンまたは無機のアルカリ化合物; C) (メタ)アクリレート; D) 光重合開始剤; 並びに E) 引火点が30℃以上で水に対する溶解度が常温で5重量%以上である有機溶剤および水よりなる混合溶媒を必須成分とする、光重合性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) 重量平均分子量が3,000~20,000、不飽和当量が0~2.0meq/g-NV、酸価が0.5~3.0meq/g-NVであるカルボキシル基含有アクリル系共重合体および/またはメタクリル系共重合体；

B) 上記アクリル系共重合体および/またはメタクリル系共重合体のカルボキシル基の50~100%を中和するに足る有機アミンまたは無機アルカリ化合物；

C) アクリレートおよび/またはメタクリレート；

D) 光重合開始剤；

E) 引火点が30℃以上で水に対する溶解度が常温で5重量%以上である有機溶剤および水よりなる混合溶媒；を必須成分とする光重合性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特にプリント配線板の製造工程で使用される液状フォトエッチングレジストとして好適な光重合性樹脂組成物を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】プリント配線板の製造工程におけるエッチングレジストとしては、従来からスクリーンインキ、ドライフィルムレジストおよび電着レジスト等が使用されている。これらのうち、特に、プリント配線板における高密度化の要求に対応し得るレジスト材料は、微細パターン形成性に優れている電着レジストである。しかしながら、電着レジストは浴管理が煩雑であり、また初期の設備投資が大きい等の理由から広く普及するには至っていない。

【0003】これに対し、最近になって液状フォトレジストが注目されている。液状フォトレジストは、ドライフィルムレジストに比較してレジスト塗膜の膜厚を電着レジスト並みに薄くできるため、微細パターン形成性において電着レジスト並みかそれ以上の解像度が期待できる。さらに、電着レジストのような浴管理が不要であり、設備投資という面からも電着レジストよりも安価にできるため、これからの微細パターン形成法として有望である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の液状フォトレジストは有機溶剤を希釈溶剤として使用しているため、レジスト液自体や塗膜の乾燥工程において引火や火災等の危険性があった。また、レジスト液自体の運搬や保管においても消防法上の特別な措置を必要とする等、取り扱い上の煩雑さがあった。

【0005】本発明者は、光重合性樹脂組成物の引火性を低減させることについて検討を行ったところ、光重合性樹脂組成物の引火性は、使用する溶媒、特に有機溶剤の引火性とその配合量により大きく影響されることを見

出した。しかし、有機溶剤は、該樹脂組成物から得られる塗膜の成膜性、乾燥条件および現像性等、レジストとしての諸特性に及ぼす影響も大きい。従って該樹脂組成物の溶媒成分から有機溶剤を全く無くすることは、上記性能を低下させる点で問題があった。さらに該樹脂組成物を構成するバインダーポリマーを均一に溶解させる溶媒を選択しなければならないという問題もあった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の各問題を解決すべく鋭意検討した結果、バインダーポリマーとして、特定範囲の分子量、酸価、不飽和当量を有するカルボキシル基含有アクリル系共重合体および/またはメタクリル系共重合体（以下「(メタ)アクリル系共重合体」と称する。）のカルボキシル基の一定量以上を有機アミンまたは無機アルカリで中和したものを選択し、かつ引火性および水に対する溶解性が特定範囲内である有機溶剤並びに水との混合溶剤を希釈溶媒として使用することにより、引火性が低減し、レジストとしての諸特性に優れた、均一溶液となる光重合性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち本発明は、A) 重量平均分子量が3,000~20,000、不飽和当量が0~2.0meq/g-NV（「NV」は「固型分当たり」の意味。）、酸価が0.5~3.0meq/g-NVであるカルボキシル基含有（メタ）アクリル系共重合体；B) 上記（メタ）アクリル系共重合体のカルボキシル基の50~100%を中和するに足る有機アミンまたは無機アルカリ化合物；C) アクリレートおよび/またはメタクリレート（以下、「（メタ）アクリレート」と称する。）；D) 光重合開始剤；並びにE) 引火点が30℃以上で水に対する溶解度が常温で5重量%以上である有機溶剤および水よりなる混合溶媒を必須成分とする、光重合性樹脂組成物である。

【0008】本発明者は、本発明を検討する過程で、該バインダーポリマーが、有機溶剤と水との混合溶媒に対し、高分子界面活性剤としての作用を発現することを見出した。このことは、使用する有機溶剤の水に対する溶解度が常温で5重量%を少し超える程度の低い値でも、該溶解度を超えて当該有機溶剤を当該光重合性樹脂組成物中に実質的に配合できることとなり、バインダーポリマーの溶解性を向上させることになる。

【0009】このことは、また使用する有機溶剤の条件の一つである水に対する溶解度という制約範囲が広がることになり、使用し得る有機溶剤の制約が少ないということは、例えば作業環境への影響等という別の観点から有機溶剤を選択できることになり、当該光重合性樹脂組成物の製造処方の検討において極めて有利になる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明で使用するカルボキシル基含有（メタ）アクリル系共重合体は、重量平均分子量

が3,000~20,000、不飽和当量が0~2.0 meq/g-NV、かつ酸価が0.5~3.0 meq/g-NVのものである。

【0011】重量平均分子量が3,000未満では、本発明の光重合性樹脂組成物を光重合して得られるレジスト塗膜が、エッチング液に対して耐性不足となり、また20,000を超えると、微細パターン形成性に悪影響を及ぼし現像後のパターンの裾ひき（スカム）が著しくなる。なお、所望の分子量のカルボキシル基含有（メタ）アクリル系共重合体を得るためには、重合反応において、適宜ドデシルメルカプタン、メルカプトプロピオン酸のような連鎖移動剤を使用してもよい。

【0012】また、当該カルボキシル基含有（メタ）アクリル系共重合体は、重合性の不飽和結合を必ずしも有している必要はないが、所望により適当な方法により重合性不飽和結合を導入させてもよい。但し、不飽和当量が2.0 meq/g-NVを超えると、レジストとしての剥離特性に悪影響を及ぼし、剥離時間が非常に長くなるという不都合が生じる。

【0013】なお、当該カルボキシル基含有（メタ）アクリル系共重合体への不飽和結合の導入は、以下に示すような種々の反応を利用した方法が適用できる。

①カルボン酸とエポキシの反応を利用する。例えば、該共重合体中のカルボキシル基にグリシジル基含有不飽和化合物を付加、あるいは該共重合体中のエポキシ基に不飽和カルボン酸を付加する等。

②水酸基とイソシアネートの反応を利用する。例えば、1分子中に重合性不飽和結合と水酸基とを有する化合物と、ジイソシアネート化合物との反応物を、該共重合体中の水酸基と反応させる等。

【0014】また、該共重合体の酸価は、0.5 meq/g-NV未満ではレジスト塗膜の未露光部（非重合部）のアルカリ溶解性（現像性）が低くなり良好なパターンを得ることができず、一方、3.0 meq/g-NVを超えると、逆に露光部（重合部）のアルカリ耐性が低下してやはり良好なパターンを形成させることができないのみでなく、パターンの裾ひきも発生し易くなるという弊害も生じる。

【0015】また、レジスト塗膜への要求性能として、パターンフィルムを使用して密着露光を行なう場合に塗膜のタック性がないことが挙げられる。これに対し、当該カルボキシル基含有（メタ）アクリル系共重合体のガラス転移点（以下「Tg」と称する。）は、レジスト塗膜のタック性に非常に大きな影響を及ぼすため、適当な範囲にあることが好ましい。しかしながら、塗膜のタック性については、本発明の光重合性樹脂組成物を構成する他の成分である（メタ）アクリレート（以下「Tg」と称する。）のTgにも影響されるため、それらを総合的に判断して最適のTgを決める必要がある。一般に、Tgが高すぎると、レジスト塗膜のアルカリ溶解性（現像性）が低下するし、Tgが

低すぎるとタック性が出るため、当該カルボキシル基含有（メタ）アクリル系共重合体のTgは30℃~100℃が好ましい。

【0016】カルボキシル基含有（メタ）アクリル系共重合体とは、アクリル酸および/またはメタクリル酸（以下「（メタ）アクリル酸」と称する。）等の α 、 β -不飽和カルボン酸を必須成分とし、これに（メタ）アクリル酸エステル、例えば（メタ）アクリル酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ヒドロキシエチル或いはシクロヘキシル等の各エステル、または/並びにアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド或いはメタクリルアミド等の他のアクリル系不飽和単量体を共重合させたもので、場合によりステレン、酢酸ビニル等の他のビニル系不飽和単量体を共重合させてもよい。

【0017】上記カルボキシル基含有（メタ）アクリル系共重合体は、その中に含まれるカルボキシル基の50~100%が有機アミンまたは無機のアルカリ化合物によって中和される。中和されるカルボキシル基の割合が50%に満たないと、本発明の光重合性樹脂組成物の水に対する溶解性が不十分となり、沈降や分離が生じる。

【0018】上記カルボキシル基含有（メタ）アクリル系共重合体のカルボキシル基の50~100%を中和するに足る有機アミンまたは無機のアルカリ化合物としては、一般に知られる種々の化合物が使用される。例えば、有機アミンとしてはトリエチルアミン等のアルキルアミン類、ジメチルアミノエタノール等のアルキルアルコールアミン類、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類等が挙げられ、無機のアルカリ化合物としては苛性ソーダ等のアルカリ金属水酸化物やアンモニア等が挙げられる。一方、本発明の光重合性樹脂組成物から得られる塗膜が十分なアルカリ（現像液）耐性を有するためには、使用する有機アミンや無機のアルカリ化合物が、塗膜の乾燥工程において揮発することが好ましい。このため、使用する有機アミンまたは無機のアルカリ化合物は、上記に列挙したもののうち、沸点が200℃以下であるものが好ましい。

【0019】また、（メタ）アクリレートは、本発明の光重合性樹脂組成物から得られる塗膜の架橋密度を上げることが目的とするもので、1分子中に（メタ）アクリロイル基を2個以上有するものが好ましく、水溶性または水不溶性のものいずれも使用することができる。水溶性（メタ）アクリレートの例としては、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物、N-アクリロイルモルホリン、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドおよびN-ビニルピロリドン等が挙げられる。またこれら化合物の縮合体（オリゴマー）も使用できる。

【0020】水不溶性（メタ）アクリレートの例として

5

は、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートおよびペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、これら化合物の縮合体(オリゴマー)も使用できる。

【0021】なお、良好な性能を示す水溶性(メタ)アクリレートとして、 n の値が2~10である n 価の多価カルボン酸の1モルあたり、0.6 n ~3.0 n モルの*10



(但し、式〔1〕において、 R^1 は他のオキシアルキレン基が付加されてい

ても良いオキシエチレン基であって、これらの基の総数は1~10である。)

【0023】上記式〔1〕で示される2価のエポキシ樹脂において、 R^1 はオキシエチレン基またはオキシエチレン基とそれ以外のオキシアルキレン基からなる基であり、これらの基の総数は1~10である。これらの基の総数が10を超える場合には、本発明の光重合性樹脂組成物から得られる塗膜の耐水性、強度、耐磨耗性が低下する。オキシエチレン基に付加されても良いその他のオキシアルキレン基としては、オキシプロピレン基、オキシブチレン基およびオキシヘキシレン基等が挙げられ、その付加の割合としては、30モル%以下が好ましい。30モル%を超える場合には、得られる化合物Aが不水溶性になる場合がある。2価のエポキシ樹脂は、2種以上を併用することもできる。

【0024】多価カルボン酸としては、価数 n が2~10のものを使用する。 n が1のものは、得られる(メタ)アクリレートの硬化物が3次元構造を有しないため、 n が10を超えるものは、高粘度となり取扱いが困難となる。多価カルボン酸としては、炭素数4~20の脂肪族または芳香族多価カルボン酸を使用することが好ましい。脂肪族の多価カルボン酸の具体例としては、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、クエン酸、リンゴ酸およびブタンテトラカルボン酸(市販品としては、例えば新日本理化(株)製の商品名リカシッドBT-W等がある。)等が挙げられる。芳香族の多価カルボン酸の具体例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸およびピロメリット酸等が挙げられる。多価カルボン酸は、2種以上を併用することもできる。

【0025】化合物Aは、上記の n 価の多価カルボン酸1モルあたり、0.6 n ~3.0 n モルの式〔1〕で示されるエポキシ樹脂と0.2 n ~5.0 n モルの(メタ)アクリル酸とを反応させる。前記多価カルボン酸1モルに対し、当該エポキシ樹脂が0.6 n モルに満たな

6

*下記式〔1〕で示されるエポキシ樹脂と0.2 n ~5.0 n モルの(メタ)アクリル酸とを使用し、かつ用いる前記多価カルボン酸のモル数に n を乗じた値と用いる(メタ)アクリル酸のモル数の和を、用いる前記エポキシ樹脂のモル数の1.6~2.4倍の範囲内にして反応させて得られる生成物(以下「化合物A」と称する。)が挙げられる。以下、化合物Aについて詳細に説明する。

【0022】

〔化1〕

い割合で反応させると、得られる化合物Aの粘度が高くなり、場合によってはゲル化してしまい、他方3.0 n モルを超えて反応を行う場合には、エポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸が付加したジ(メタ)アクリレートの含有割合が大きくなるため、本発明の光重合性樹脂組成物の硬化物がもろくなったり、該硬化物の基材に対する密着性が低下するという問題が生じる。

【0026】また、化合物Aにおいて、用いる前記多価カルボン酸のモル数に n を乗じた値と用いる(メタ)アクリル酸のモル数の和、即ち総カルボキシル基数は、式〔1〕で示されるエポキシ樹脂のモル数の1.6~2.4倍の範囲内でなければならない。総カルボキシル基数が、前記エポキシ樹脂のモル数の1.6倍に満たない場合には、化合物Aの粘度が高くなり、場合によってはゲル化することがあり、他方2.4倍を超える場合には、化合物A中に未反応の(メタ)アクリル酸が残存するため、臭気や皮膚刺激性が問題となったり、基材への硬化物の密着性が低下する。

【0027】有機アミンまたは無機のアルカリ化合物によって中和されたカルボキシル基含有(メタ)アクリル系共重合体と(メタ)アクリレートの配合割合については、それぞれの成分の不飽和当量、Tg、酸価等により異なるが、得られる光重合性樹脂組成物を1として、有機アミンまたは無機のアルカリ化合物により中和されたカルボキシル基含有(メタ)アクリル系共重合体が50~90重量%、(メタ)アクリレートが10~50重量%であることが好ましい。(メタ)アクリレートが10重量%未満では、得られる光重合性樹脂組成物から得られる塗膜の架橋密度が上がらず、50重量%を超えると硬化塗膜の柔軟性が悪くなりいずれも好ましくない。

【0028】光重合開始剤としては、一般に知られている種々のものが使用できる。例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンジル、ジフェニルジスルフィド、エオシン、チオニン、ジアセチル、ミヒラーズケ

トン、 α -アミノアセトフェノン、アントラキノン、チオキサントン、ベンゾフェノン等の各種の水溶性または非水溶性光重合開始剤が使用できる。光重合開始剤の好ましい使用量は、当該光重合性樹脂組成物を1として、0.1~10重量%の範囲である。また光重合開始剤を使用する際には、光重合増感剤を併用することもできる。

【0029】本発明の光重合性樹脂組成物を構成する前記A)~D)成分は、水/有機溶剤の混合溶媒に溶解させる。有機溶剤の配合は、該樹脂組成物を光重合して得られるレジスト塗膜の塗装性を改善させるものである。但し、有機溶剤配合によって該樹脂組成物自体が引火性を生じないように、その配合量を適宜調整する必要がある。そのため、使用する有機溶剤としては、本発明の光重合性樹脂組成物中のA)~D)成分を溶解することができ、水に対する溶解性が高く、かつ引火点の高い種類が好ましい。

【0030】本発明者は、このような有機溶剤について鋭意検討した結果、引火点が30℃以上で、水に対する溶解度が5%以上のものが、本目的にあったものであることを見出した。引火点が30℃未満では得られる光重合性樹脂組成物が引火性を有する恐れがあり、また水に対する溶解度が5%未満では、前記A)~D)成分が均一に溶解せず、固形分が沈澱を生ずる恐れがある。なお、引火性を有しない光重合性樹脂組成物とは、消防法で定められた引火点が40℃以上のものであり、好ましくは該組成物を乾燥する際の温度である70~80℃より、引火点が高いもので、より好ましくは引火点が100℃以上のものである。

【0031】このような有機溶剤の例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類やそれらのアルキルエーテル類やアルキルエーテルアセテート類；*n*-ブタノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール等のアルコール類；シクロヘキサノン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール等のケトン類；乳酸メチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル類等が挙げられ、これらは2種以上を併用しても構わない。

【0032】なお、上記の有機溶剤は、当該光重合性樹脂組成物中のA)成分であるカルボキシル基含有(メタ)アクリル系共重合体を合成する際の合成溶媒として使用したものをそのまま配合することも可能である。また、上記の水/有機溶剤混合溶媒の使用量については、上記の液状フォトエッチングレジストの塗工方法に適するように、粘度や固型分濃度を参考にして適宜調整すればよい。

【0033】また、本発明の光重合性樹脂組成物には、必要に応じてさらに、界面活性剤、染料、密着性向上剤、柔軟性付与剤、レベリング剤、消泡剤等の各種添加

剤を配合してもよい。これらの添加剤については、インキ、レジスト、塗料等の分野で通常用いられているものを使用することができ、該樹脂組成物中の固型分に対して30重量%以下で配合することが好ましい。

【0034】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。なお、以下の記載において

「部」および「%」は、特にことわらない限り、「重量部」および「重量%」を意味する。また、共重合体の酸価は、0.1Nの苛性ソーダ水溶液による滴定による測定結果を、また重量平均分子量はGPCによる測定結果をそれぞれ示す。また、光重合性樹脂組成物の引火点の測定は、消防法に規定された方法(各組成物の粘度や引火性により、タグ密閉式またはクリーブランド開放式またはセタ密閉式で測定)により測定した。

【0035】合成例1

メチルメタクリレート70部、スチレン5部、ヒドロキシエチルアクリレート5部、メタクリル酸20部、アゾビスイソブチロニトリル0.7部およびドデシルメルカプタン1.8部からなる混合液を、窒素雰囲気下で温度80℃に保持したプロピレングリコール(水に対して任意の割合で混合可能。引火点99℃)40部に5時間かけて滴下した。その後1時間熟成し、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.3部およびプロピレングリコール5部を加えて2時間熟成し、カルボキシル基含有(メタ)アクリル系共重合体溶液を合成した。このカルボキシル基含有(メタ)アクリル系共重合体は、酸価が2.3meq/g-NV、重量平均分子量が15,000、不飽和当量は0meq/g-NVであった。

【0036】合成例2

メチルメタクリレート80部、イソブチルメタクリレート5部、アクリル酸15部、アゾビスイソブチロニトリル0.7部およびドデシルメルカプタン5部からなる混合液を、窒素雰囲気下で温度80℃に保持したジエチレングリコールモノブチルエーテル(水に対して任意の割合で混合可能。引火点78℃)65部に5時間かけて滴下した。その後1時間熟成し、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.3部およびジエチレングリコールモノブチルエーテル5部を加えて2時間熟成した。この樹脂溶液に空気を吹き込みながら、グリシジルメタクリレート15部、触媒としてジメチルベンジルアミン1.5部および重合禁止剤としてヒドロキノン0.2部を加えて温度80℃で10時間反応させ、カルボキシル基含有(メタ)アクリル系共重合体溶液を得た。このカルボキシル基含有(メタ)アクリル系共重合体は、酸価が0.89meq/g-NV、重量平均分子量が8,000、不飽和当量は0.9meq/g-NVであった。

【0037】合成例3

合成例2の重合体をアセトン希釈したものを水に分散させることにより再沈精製後乾燥して、カルボキシル基含

有(メタ)アクリル系共重合体の固形物を得た。

【0038】合成例4

ドデシルメルカプタンを12部とし、合成溶媒をジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート(常温における水に対する溶解度6.5%、引火点116℃)とする以外は、合成例2と同様の組成で重合を行い、その結果、酸価が0.89meq/g-NV、重量平均分子量が3,500、不飽和当量が0.9meq/g-NVのカルボキシル基含有(メタ)アクリル系共重合体を得た。

【0039】実施例1

合成例1のカルボキシル基含有(メタ)アクリル系共重合体溶液40部、ペンタエリスリトールトリアクリレート10部および α -アミノアセトフェノン(商品名イルガキュア907:チバガイギー社製)3部を十分に混合溶解させ、さらに該共重合体に含まれるカルボキシル基の90%を中和するのに必要なトリエチルアミン6.0部を添加した。さらに水24部と青色染料(メチレンブルー)を配合して、NV約50%、プロピレングリコール/水の混合溶媒を希釈溶媒とする光重合性樹脂組成物を得た。

【0040】実施例2

合成例2のカルボキシル基含有(メタ)アクリル系共重合体溶液60部、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート15部およびイルガキュア907を2部を十分に溶解させ、さらに該共重合体に含まれるカルボキシル基の100%を中和するのに必要なジメチルエタノールアミン3.0部を添加した。さらに水48部と青色染料(メチレンブルー)を配合して、NV約45%、ジエチレングリコールモノブチルエーテル/水の混合溶媒を希釈溶媒とする光重合性樹脂組成物を得た。

【0041】実施例3

合成例3のカルボキシル基含有(メタ)アクリル系共重合体固形物を38部、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート15部、イルガキュア907を2部およびジアセトンアルコール(水に対して任意の割合で混合可能。引火点61℃)26部を十分に溶解させ、さらに該

共重合体に含まれるカルボキシル基の100%を中和するのに必要なジメチルエタノールアミン3.0部を添加した。さらに水26部と青色染料(メチレンブルー)を配合して、NV約50%、ジアセトンアルコール/水の混合溶媒を希釈溶媒とする光重合性樹脂組成物を得た。

【0042】実施例4

実施例2において、合成例4のカルボキシル基含有(メタ)アクリル系共重合体溶液を使用する以外は同様の配合によって、NV約45%、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート/水の混合溶媒を希釈溶媒とする光重合性樹脂組成物を得た。

【0043】比較例1

実施例3において、有機溶剤としてイソプロパノール(水に対して任意の割合で混合可能。引火点11.7℃)を使用する以外は同様の配合によって、NV約50%、イソプロパノール/水の混合溶媒を希釈溶媒とする光重合性樹脂組成物を得た。

【0044】比較例2

実施例3において、有機溶剤をジエチレングリコールジブチルエーテル(常温における水に対する溶解度0.3%、引火点118℃)を使用する以外は同様の配合をおこなったところ、固形分が分離沈降を起こした。

【0045】以上の実施例および比較例の各光重合性樹脂組成物の性状と、液状エッチングレジストとしての性能評価結果を表1に示す。評価は、各光重合性樹脂組成物を、銅張積層板上にバーコーターにて10 μ m厚(乾燥80℃×1.0分後の厚み)に塗布し、ライン/スペース=30 μ m/30 μ mのパターンフィルムを使用して100mJ/cm²で密着露光、1%炭酸ソーダで現像することにより得たレジストパターンで行なった。パターン形成性はこのレジストパターンを電子顕微鏡で観察して評価した。エッチング耐性は、上記のレジストパターンを形成させた銅張積層板を50℃の塩化第2鉄スプレーでエッチングして評価した。剥離性は、50℃の3%苛性ソーダ水溶液での剥離性で評価した。

【0046】

【表1】

表 1 各光重合性樹脂組成物の性状と評価結果

	組成物性状 (溶解状態)	組成物 引火点	パターン 形成性	エッチン グ耐性	剥離性
実施例 1	良好	> 100℃*	良好	良好	良好
実施例 2	良好	> 100℃*	良好	良好	良好
実施例 3	良好	95℃	良好	良好	良好
実施例 4	良好	> 100℃*	良好	良好	良好
比較例 1	良好	36℃	良好	良好	良好
比較例 2	分離沈降	> 100℃*	評価不能	評価不能	評価不能

* : 100℃まで引火せず、それ以上で沸騰状態になり引火点測定不能

【0047】

【発明の効果】本発明により得られる組成物は、液状フ
ォトエッチングレジストとしてのパターン形成性、エッ
チング耐性、剥離性等の諸特性において優れているのみ

20 でなく、組成物自体が均一な溶液でなり、かつ引火性が
低いものである。このため、従来品よりも、安全性に優
れた液状フォトエッチングレジストを提供するという点
で、工業的に価値が大きいものである。